

011946143

WPI Acc No: 1998-363053/199831

XRAM Acc No: C98-111786

XRPX Acc No: N98-283431

**Etchants for semiconductor manufacture - comprises hydrofluoric acid and ammonium fluoride**

Patent Assignee: STELLA CHEMIFA KK (STEL-N); HASHIMOTO KASEI KK (HASH )

Inventor: KIKUYAMA H; MIYASHITA M; OHMI T; YABUNE T

Number of Countries: 022 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9827579	A1	19980625	WO 97JP4608	A	19971215	199831	B
JP 10177998	A	19980630	JP 96338701	A	19961218	199836	
EP 903778	A1	19990324	EP 97947939	A	19971215	199916	
			WO 97JP4608	A	19971215		
KR 99082131	A	19991115	WO 97JP4608	A	19971215	200052	
			KR 98705853	A	19980728		
TW 462996	A	20011111	TW 97118556	A	19971209	200248	
JP 3408090	B2	20030519	JP 96338701	A	19961218	200335	
US 6585910	B1	20030701	WO 97JP4608	A	19971215	200345	
			US 99125440	A	19990326		

Priority Applications (No Type Date): JP 96338701 A 19961218

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 9827579	A1	J	10	H01L-021/308	
------------	----	---	----	--------------	--

Designated States (National): KR SG US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

JP 10177998	A		7	H01L-021/308	
-------------	---	--	---	--------------	--

EP 903778	A1	E		H01L-021/308	Based on patent WO 9827579
-----------	----	---	--	--------------	----------------------------

Designated States (Regional): DE FR GB IT

KR 99082131	A			H01L-021/308	Based on patent WO 9827579
-------------	---	--	--	--------------	----------------------------

TW 462996	A			C23F-001/00	
-----------	---	--	--	-------------	--

JP 3408090	B2		6	H01L-021/308	Previous Publ. patent JP 10177998
------------	----	--	---	--------------	-----------------------------------

US 6585910	B1			C09K-013/08	Based on patent WO 9827579
------------	----	--	--	-------------	----------------------------

Abstract (Basic): WO 9827579 A

One of the etchants, which is used is contains 8-19 wt.% hydrofluoric acid and 12-42 wt.% ammonium fluoride and having a hydrogen ion concentration of 10<sup>-6.0</sup> to 10<sup>-1.8</sup> mol/L. The other etchant, which is used for etching a silicon oxide film on a substrate using a resist as the mask has an etching rate for the silicon oxide film of 200 nm/minute or higher and a resist film loss rate of 50 nm/minute or lower.

USE - For etching an insulating film on a substrate using a resist as the mask.

ADVANTAGE - The etchants are do not influence a resist pattern and are capable of etching an insulating film at a high rate.

Dwg.0/0

Title Terms: ETCH; SEMICONDUCTOR; MANUFACTURE; COMPRISE; HYDROFLUORIC; ACID ; AMMONIUM; FLUORIDE

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): C09K-013/08; C23F-001/00; H01L-021/308

International Patent Class (Additional): C23F-001/24; H01L-021/306

File Segment: CPI; EPI



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01L 21/308</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/27579</p> <p>(43) 国際公開日 1998年6月25日 (25.06.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04608</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月15日 (15.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/338701 1996年12月18日 (18.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ステラ ケミファ株式会社 (STELLA CHEMIFA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区西本町2丁目3番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 菊山裕久(KIKUYAMA, Hirohisa)[JP/JP] 宮下雅之(MIYASHITA, Masayuki)[JP/JP] 藪根辰弘(YABUNE, Tatsuhiko)[JP/JP] 〒590 大阪府堺市海山町7丁目227番地 ステラ ケミファ株式会社内 Osaka, (JP) 大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP] 〒980 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17号301 Miyagi, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao) 〒102 東京都千代田区九段南4丁目5番11号 富士ビル2F Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ETCHANTS</p> <p>(54)発明の名称 エッチング剤</p> <p>(57) Abstract Etchants which are inhibited from influencing a resist pattern and are capable of etching an insulating film at a high rate. One of the etchants, which is used for etching an insulating film on a substrate using a resist as the mask, is characterized by containing 8 to 19 wt.% hydrofluoric acid and 12 to 42 wt.% ammonium fluoride and having a hydrogen ion concentration of <math>10^{-6.0}</math> to <math>10^{-1.8}</math> mol/L. The other etchant, which is used for etching a silicon oxide film on a substrate using a resist as the mask, is characterized by having an etching rate for the silicon oxide film of 200 nm/min or higher and a resist film loss rate of 50 nm/min or lower.</p>		

(57) 要約

本発明は、レジストパターンに与える影響を抑制し、かつ、絶縁膜を高速でエッチング可能なエッチング処理剤を提供することを目的とする。

レジストをマスクとして基板上に形成された絶縁膜をエッチング処理するためのエッチング剤であって、フッ酸を8～19重量%とフッ化アンモニウムを12～42重量%とを含有し、水素イオン濃度が $10^{-6.0} \sim 10^{-1.8} \text{ mol/L}$ であることを特徴とする。また、レジストをマスクとして基板上に形成されたシリコン酸化膜をエッチング処理するためのエッチング剤であって、前記シリコン酸化膜のエッチング速度が200 nm/分以上で、かつ、前記レジストの膜減り量が50 nm/分以下であることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ギンニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	UG	ウガンダ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	US	米国
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UZ	ウズベキスタン
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	VN	ヴェトナム
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	YU	ユーゴスラヴィア
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	ZW	ジンバブエ
CF	中央アフリカ	IS	アイスランド	NL	オランダ		
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CZ	チェコスロバキア	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

## 明細書

## エッチング剤

## 技術分野

- 5 本発明は、エッチング剤に係り、特に、半導体素子製造時にシリコン酸化物等の絶縁膜を高速、かつ均一に微細加工するためのエッチング処理剤に関する。

## 背景技術

- 半導体集積回路製造工程の湿式プロセスにおいて、ウエハ表面及び微細加工表面のクリーニング・エッチング及びパターニングの清浄化・精密化・高度化は、  
10 集積回路の高集積化、高機能化に伴い益々重要性が高まっている。

- フッ酸水溶液（HF）及びHFとフッ化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）混合溶液（バッファードフッ酸）は共にこのプロセスの必要不可欠な微細加工表面処理剤として、クリーニング及びパターニングの目的に使用されているが、サブミクロン超高集積化のためには、その高性能化と高機能化がますます必要である。さら  
15 に現在ウエハは8インチが主流であるが、2000年には12インチになると予測されている。

- ウエハの湿式エッチング方法は、ウエハ25枚～50枚をカセットに入れて、カセットごとエッチングバスに浸漬してエッチング処理するバッチ方式が主流である。また、液の持ち込みを防止するためにカセットレスタイプの洗浄方式も行  
20 われている。

- このようなバッチ式は、同時に多数のウエハをエッチングできるためスループットが高いという利点はあるが、ウエハ面内でのエッチング均一性が低いという欠点がある。この均一性の低下は、ウエハサイズが大きくなれば一層顕著となり、将来12インチになった場合、現行のバッチ式ではウエハの面内のエッチ  
25 ングの均一性を得ることは困難になると考えられる。また、素子の微細化が一層進めばなおさらである。

そこで、エッチングの均一性を高めるために、ウエハを回転させながらエッチング液をウエハ上に供給してエッチング処理する枚葉式のエッチング処理方法が

検討されている。この方法は、均一性を高めるという利点はあるが、スループットに時間がかかるという欠点がある。

即ち、従来使用されてきたバッファードフッ酸（BHF）は、通常40%の $\text{NH}_4\text{F}$ と50%HFを種々の割合（例えば400：1～6：1の割合）で混合して用いられるが、このBHFのシリコン酸化膜エッチング速度は2.7nm/分～115nm/分である。

バッチ式で、酸化膜厚500nm付きのウエハ50枚をHFと $\text{NH}_4\text{F}$ を、例えば、7：1の割合で混合したBHFによるエッチング処理時間は約5分であるが、このBHFを用いて枚葉式で処理すると1枚処理するだけで約5分必要となるため、50枚処理するには50倍の時間、即ち約250分間かかることになる。

このような莫大な時間をかけることは量産工場のラインでは非現実的であり、量産工場のラインに枚葉式を導入するためには、一枚当たりの処理時間を短縮する必要がある。ここで、どの程度の処理能力が必要かは、半導体製造プロセス全体を設計する上で定められるが、少なくともスループットを最大にするため各処理装置間のウエハの受け渡しをスムーズとし滞留時間を極小にする必要がある。そのためには、少なくともドライエッチング装置と同程度の処理能力が必要である。

現在の枚葉式ドライエッチングプロセスでは、厚さ500nm～1000nmのシリコン酸化膜のエッチング能力は25～30枚/時程度である。従って、エッチング速度が200nm/分以上の能力を有するエッチング液が必要となる。

しかしながら、従来のエッチング液で、このようにエッチング速度が速いものは、同時にレジストを溶解・剥離させてしまうため、絶縁膜の微細パターン的高速処理は困難であった。即ち、従来、微細パターンを高速でエッチング処理可能なエッチング液は存在しなかった。

かかる状況において、本発明は、レジストパターンに与える影響を抑制し、かつ、絶縁膜を高速でエッチング可能なエッチング処理剤を提供することを目的とする。

即ち、本発明は、半導体製造プロセスの絶縁膜エッチングプロセスを枚葉式エ

ッチング処理方式に置き換えるにあたり、現実的なスループットでの処理を可能とするエッチング液を提供することを目的とする。

さらに、エッチング後の半導体表面の表面荒れを防止するエッチング処理液を提供することを目的とする。

5

#### 発明の開示

本発明のエッチング剤は、レジストをマスクとして基板上に形成された絶縁膜をエッチング処理するためのエッチング剤であって、フッ酸を8～19重量%とフッ化アンモニウムを12～42重量%とを含有し、水素イオン濃度が $10^{-6.0}$   
10  $\sim 10^{-1.8}$  mol/Lであることを特徴とする。さらに、前記フッ酸濃度を15重量%以上とすることを特徴とする。

また、本発明のエッチング剤は、レジストをマスクとして基板上に形成されたシリコン酸化膜をエッチング処理するためのエッチング剤であって、前記シリコン酸化膜のエッチング速度が200 nm/分以上で、かつ、前記レジストの膜減  
15 り量が50 nm/分以下であることを特徴とする。

本発明のエッチング剤には、界面活性剤を0.001～1重量%添加するのが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 本発明のエッチング液は、HFを8～19%重量含有し、更に $\text{NH}_4\text{F}$ を12～42重量%含有し、水素イオン濃度 $10^{-6.0} \sim 10^{-1.8}$  mol/Lとしたものである。

HF、 $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度を上記範囲内とし、またエッチング液温度を調整することにより、例えばシリコン熱酸化膜のエッチング速度は200 nm/分以上とすることができる。また、水素イオン濃度を $10^{-6.0} \sim 10^{-1.8}$  mol/Lの範囲内  
25 とすることにより、エッチング処理中のレジスト剥離を防止し、かつ、レジスト膜減り速度を50 nm/分以下に抑えることができる。この結果、レジストの剥離、細りによる絶縁膜パターン寸法の誤差を最小にするとともに、ウエハ全体の均一性も高めることが可能となり、より高性能なデバイスの高歩留まり化を達成

することが可能となる。

なお、エッチング液は、組成により結晶が析出する場合があるが、その場合も、エッチング液を加熱し結晶を溶解させて用いればよい。また、加熱することによりエッチング速度を一層高めることができ、45℃以下であればレジストの膜減りへの影響は殆どない。特に、フッ酸濃度を15重量%として、35～45℃以上に加熱することにより、極めて高速のエッチングが可能となる。

本発明のエッチング液は、HF水溶液に $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液や $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{NH}_3$ ガス等を所定量混合し、水等を加えて、濃度、pHを調整することにより作製できる。

例えば、50重量%HF水溶液と50重量% $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液とを、HFが8～19重量%となるように混合することにより、本発明のエッチング液を容易に得ることができる。

また、本発明のエッチング液には界面活性剤を含有させるのが好ましく、0.001～1重量%含有させるのが好ましい。界面活性剤を添加することにより、絶縁膜除去後に露出した半導体表面の荒れを抑制することができる。さらに、パターンが微細になるとエッチング液が絶縁膜に濡れ難くなるため、エッチングの均一性が低下するが、界面活性剤により濡れ性が改善され、エッチング均一性が向上する。

なお、界面活性剤の添加量が0.001重量%以下では、上記効果はほとんどなく、また1重量%以上では効果は同じである。

界面活性剤としては、脂肪族アミン ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ;  $n=7\sim14$ )、脂肪族カルボン酸 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ;  $n=5\sim11$ )、脂肪族アルコール ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ;  $n=6\sim12$ ) が好適に用いられる。これらの炭化水素部は、直鎖でも、枝を有する構造でもよい。また、特にこれらの三種の界面活性剤のうち、少なくとも二種を配合するのが好ましく、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、HF濃度により選択して用いるのが好ましい。

本発明のエッチングは、例えば以下のようにして行われる。

本発明のエッチング液は、必要な場合は結晶が析出しないように所定の温度に加熱し、これをノズルに送り、ノズルから回転するウエハ上に供給する。ノズル

はウエハの中心と外周との間で移動させながら供給し、ウエハ全体にエッチング液を供給する。また、ウエハの半径分の長さの一次元ノズルを用いて、上記ノズル移動を省いてもよい。

さらに、ノズルにメガソニックの超音波振動子を設けて、500 KHz～数  
5 MHzの超音波を照射しながら、エッチング液を供給するのが好ましい。これにより、エッチング速度は一層高速化される。

また、本発明のエッチング液でエッチング処理を行う前のレジスト処理として、レジスト現像後に、紫外線を照射し、その後、高温ベーキングするのが好ましい。これにより、膜減り量は一層抑えられ、高い均一性で、より微細な加工が  
10 可能となる。

紫外線照射の条件としては、例えば、UVランプ(220～320 nm)を用いて、5～15 mW/cm<sup>2</sup>で10～20分照射する。

また、高温ベーキングは、N<sub>2</sub>又はArガス雰囲気中、110～250℃で10～30分行うのが好ましい。ベーキング温度は210～240℃がより好ま  
15 しい。

本発明のエッチング液は、シリコン熱酸化膜の他、P、B、Asを含有したシリコン酸化膜、酸化タンタル等の酸化膜、プラズマ窒化珪素膜等に代表される絶縁膜のエッチングに用いることができる。

## 20 実施例

以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明する。

### (実施例1)

本実施例においては、エッチング液組成による効果の相違を明らかにするために、バッチ浸漬方式によりエッチングを行い、エッチング速度及びレジスト膜減  
25 り量を比較した。

まず、シリコンウエハ上に熱酸化膜を1000 nm形成し、この上にフォトリジストを1 μm形成した。なお、レジストには、東京応化製ポジ型レジストOFPR800、TSMR8900を用いた。

レジストを0.5 μm幅、1 μm、10 μmの種々のパターンに露光、現像



後、130℃で30分のポストバークを行った。なお、pH 2.4以下のエッチング液に対しては、現像後、UV重水素ランプを用いて、紫外線（8W/cm<sup>2</sup>）を15分照射し、続いて、N<sub>2</sub>雰囲気中、230℃で15分の高温ベーキングを行った。

- 5 これを、種々の組成、温度のエッチング液に2分間浸漬し、シリコン熱酸化膜のエッチング速度（nm/分）並びにレジストの膜減り量等を調べた。結果を表1に示す。表1のレジスト膜減り量はOFPR800に関するものであるが、TSMR8900についてもほぼ同じ結果となったのでTSMRについては省略する。ここで、レジストの剥離は顕微鏡観察により行い、膜減り量の測定は光学
- 10 的膜厚計を用いた。

なお、エッチング液のpHは、35℃で測定したものである。

（表1）

	液組成			エッチング温度					
				2 5℃		3 5℃		4 5℃	
	HF wt%	NH <sub>4</sub> F (wt%)	pH	エッチレート (nm/m)	膜減量 (nm)	エッチレート (nm/m)	膜減量 (nm)	エッチレート (nm/m)	膜減量 (nm)
15	5	0	<0.8	300	1000	483	1000	724	1000
	5	20	3.6	950	0	1986	0	2958	0
	7	15	2.4	1290	0	2235	0	3316	0
	7	20	3.8	1380	0	2400	0	3613	0
	7	35	4.4	1250	0	2256	0	3200	0
20	8	5	<0.8	960	1000	2012	1000	2850	1000
	8	10	1.6	1460	100	2530	* 300	3230	1000
	8	12	1.8	1600	10	2780	10	4200	15
	8	15	2.1	1750	0	3215	5	5360	5
	8	35	4.2	1570	0	2750	0	4912	0
	8	42	4.4	1420	0	2012	0	4570	0
	10	0	<0.8	666	1000	1094	1000	1608	1000
	10	5	<0.8	1396	1000	2337	1000	3578	1000
	10	10	1.0	1978	1000	3303	1000	5475	1000
	10	15	1.8	2233	5	3872	10	6251	10
25	10	18.5	2.4	2251	0	3783	0	6200	0
	10	20	3.2	2185	0	3818	0	6122	0
	10	24	3.6	2100	0	3639	0	6146	0
	10	28	3.8	1959	0	3407	0	6008	0
	10	32	4.0	1810	0	3164	0	5294	0
	10	40	5.0	1760	0	2516	0	4623	0
	15	20	<0.8	3750	1000	6495	1000	10377	1000
	15	24	1.8	3817	5	6381	10	10541	10
	15	27	2.0	---	---	6350	5	10341	5

5	15	27.8	2.4	---		6258	0	10079	0
	15	35	3.6	3026	0	5435	0	9315	0
	18	26.3	1.7	---		7437	* 300	12154	500
	18	30	1.9	---		7213	5	11960	10
	18	31	2.0	---		7130	5	12030	10
	19	20	0.9	4530	** 500	7680	900	12690	1000
	19	24	1.2	4732	* 500	7980	700	13340	1000
	19	31	1.8	---		8016	10	13416	10
	23	20	<0.8	5990	1000	10128	1000	15885	1000
	25	20	<0.8	6510	1000	11264	1000	17514	1000
	25	25	<0.8	6420	1000	10006	1000	15900	1000

表1において、エッチレートに記載のないエッチング剤は、その温度で結晶が析出したものを示す。また、(\*)印は0.5  $\mu\text{m}$ レジストパターンの剥離が観察されたもの、(\*\*)印は1.0  $\mu\text{m}$ 以下のレジストパターンに剥離が観察されたものを示す。膜減り量が1000 nmのものは、レジストが完全に溶解してしまったものである。

表1から明らかなように、本発明のエッチング剤は、高速エッチングが可能であり、しかも、微細パターンでもレジスト剥離は全くなく、膜減り量も極めて小さいことが分かった。

また、フッ酸濃度15重量%以上では、一層高速のエッチングが可能となり、45℃で1  $\mu\text{m}$ 以上のエッチング速度が得られ、しかもレジスト膜減り量も抑えられ、極めて優れたエッチング剤であることが分かる。

#### (実施例2)

本実施例では、レジストとして、東京応化製ネガレジスト(OMR83)を用い、実施例1と同様にして、レジストの剥離、膜減り量等を調べた。結果を表2に示す。膜減り量は液温45℃のものである。

(表2)

25	H F 濃度	NH <sub>4</sub> F 濃度	膜減り量(nm)
	10	0	1000
	10	5	1000
	10	10	1000

	10	15	15
	10	18.5	5
	10	20	0
	10	24	0
5	10	28	0
	10	32	0

表2が示すように、ネガレジストの場合も、ポジレジストとほぼ同様の結果となり、本発明のエッチング処理剤は、ネガレジストに対する溶解性も少ないことが分かった。

(実施例3)

界面活性剤の効果を調べるために、シリコンペアウエハを35℃に加熱した種々のエッチング液に10分間浸漬し、シリコン酸化膜をエッチングした際に露出したシリコン表面の表面粗度を調査した。結果を表3に示す。

ここで、界面活性剤は、 $C_8H_{17}NH_2$ と $C_9H_{19}COOH$ とを等モル比で種々の濃度添加した。なお、表面粗度Raの測定には原子間力顕微鏡を用いた。

(表3)

	HF濃度	$NH_4F$ 濃度	添加 (ppm)	表面粗度 Ra(nm)
20	8	35	200	0.15
	8	35	0	0.55
	10	20	400	0.16
	10	20	0	0.52
25	15	20	400	0.17
	15	20	0	0.49
	18	30	300	0.16
	18	30	0	0.55
	19	31	300	0.17

9

19

31

0

0.61

表3から明らかなように、浸漬後の表面粗度は、界面活性剤を添加することにより、初期値（0.15～0.17 nm）が保持され、界面活性剤により表面荒れが抑えられることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によるエッチング液は、フォトリソマスクが形成されたシリコンウエハ表面の酸化膜をエッチングする場合、酸化膜のエッチング速度を35℃で200 nm/分以上、組成によっては45℃で1 μm/分以上とすることが可能である。

この結果、従来の7：1 BHFを用い、枚葉式ではウエハ50枚を500 nmエッチングするのに必要な時間として約300分必要であった時間が高速エッチング剤で45℃で1 μm/分のエッチング速度を有するBHFを使用すれば同一の処理が30分に短縮できることになる。

この短縮はエッチング工程を従来のバッチ式から枚葉式への移行を早め、かつ半導体素子の製造工程より要求されるエッチング面内均一性やウェットプロセススループットのレベルを飛躍的に向上させるのは言うまでもない。

20

25

## 請求の範囲

1. レジストをマスクとして基板上に形成された絶縁膜をエッチング処理するためのエッチング剤であって、フッ酸を8～19重量%とフッ化アンモニウムを  
5 12～42重量%とを含有し、水素イオン濃度が $10^{-6.0} \sim 10^{-1.8} \text{ mol/L}$ であることを特徴とするエッチング処理剤。
2. 前記フッ酸濃度を15重量%以上とすることを特徴とする請求項1に記載のエッチング剤。
3. レジストをマスクとして基板上に形成されたシリコン酸化膜をエッチング  
10 処理するためのエッチング剤であって、前記シリコン酸化膜のエッチング速度が200 nm/分以上で、かつ、前記レジストの膜減り量が50 nm/分以下であることを特徴とするエッチング剤。
4. 界面活性剤を0.001～1重量%含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のエッチング剤。

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04608

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/308

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/308, H01L21/306

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-317331, A (Leedelle Hayne AG.), November 9, 1992 (09. 11. 92), Claim 1 & DE, 4104881, A	1, 4
Y	JP, 50-093240, A (Suwa Seikosha K.K.), July 25, 1975 (25. 07. 75), Claim 1 (Family: none)	1
Y	JP, 5-82503, A (Hashimoto Kasei K.K.), April 2, 1993 (02. 04. 93), Claim 2 (Family: none)	1, 4
Y	JP, 7-506616, A (Micro Image Technology Ltd.), July 20, 1995 (20. 07. 95), Claim 7 & WO, 93/23493, A1	1, 4
A	JP, 7-115077, A (Nippon Steel Corp., NSC Electron Corp.), May 2, 1995 (02. 05. 95), Claim 1 & EP, 649168, A2	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
March 11, 1998 (11. 03. 98)

Date of mailing of the international search report  
March 17, 1998 (17. 03. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04608

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-7832, A (Central Glass Co., Ltd.), January 13, 1992 (13. 01. 92), Claim 1 (Family: none)	1-4
Y	JP, 6-333912, A (Asahi Glass Co., Ltd.), December 2, 1994 (02. 12. 94), Claim 3 ; Table 1 (Family: none)	1-4
A	JP, 53-126272, A (Hitachi, Ltd.), November 4, 1978 (04. 11. 78), Claim 1 ; Fig. 2 (Family: none)	1-4
A	WO, 94/18696, A1 (Daikin Industries, Ltd.), August 18, 1994 (18. 08. 94), Claims 6 to 8 ; page 3, lower right column, lines 20 to 22 (Family: none)	1-4
A	JP, 7-86229, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), March 31, 1995 (31. 03. 95), Page 4, upper left column, lines 7 to 9 (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> H01L21/308

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> H01L21/308, H01L21/306

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 4-317331, A (リーデルーデー・ヘーン・アクチ エンゲゼルシャフト), 9. 11月. 1992 (09. 11. 9 2), 請求項1 & DE, 4104881, A	1, 4
Y	J P, 50-093240, A (株式会社諏訪精工舎), 25. 7 月. 1975 (25. 07. 75), 請求項1 (ファミリーなし)	1
Y	J P, 5-82503, A (橋本化成株式会社), 2. 4月. 19 93 (02. 04. 93), 請求項2 (ファミリーなし)	1, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 03. 98

国際調査報告の発送日

17.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池 淵 立

4 M

9545

電話番号 03-3581-1101 内線 3464



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-506616, A (マイクロイメージ・テクノロジー・リミテッド), 20. 7月. 1995 (20. 07. 95), 請求項7 & WO, 93/23493, A1	1, 4
A	J P, 7-115077, A (新日本製鐵株式会社, ニッテツ電子株式会社), 2. 5月. 1995 (02. 05. 95), 請求項1 & EP, 649168, A2	1-4
A	J P, 4-7832, A (セントラル硝子株式会社), 13. 1月. 1992 (13. 01. 92), 請求項1 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 6-333912, A (旭ガラス株式会社), 2. 12月. 1994 (02. 12. 94), 請求項3, 表1 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 53-126272, A (株式会社日立製作所), 4. 11月. 1978 (04. 11. 78), 請求項1, 第2図 (ファミリーなし)	1-4
A	WO, 94/18696, A1 (ダイキン株式会社), 18. 8月. 1994 (18. 08. 94), 請求項6-8, 第3頁右下欄第20行目~第22行目 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 7-86229, A (日本電信電話株式会社), 31. 3月. 1995 (31. 03. 95), 第4頁左上欄第7行目~9行目 (ファミリーなし)	1-4